

пока не достигает точки с координатой  $x_1$ . После этого начинается уменьшение числа электронов на уровнях прилипания в области парафазы, и когда вблизи точки  $x_1$  значение  $m$  становится меньше  $m_0$  ( $m_0$  определяется условием  $v(m_0)=0$ ), скорость межфазной границы становится отличной от нуля и начинается ее движение к точке с координатой  $x_2$ . После этого начинается увеличение числа электронов на уровнях прилипания в области вновь образовавшейся сегнетофазы и т. д. Амплитуда колебаний равна  $\Delta x = x_2 - x_1$ . Частота колебаний определяется характерным временем термозаброса.

Заметим, что подобные колебания с  $\Delta x \sim 0.02$  см и  $\omega \approx 1$  Гц при  $G \sim 50$  град/см наблюдались в SbSI [1]. В соответствии с нашей теорией такая амплитуда может быть получена при интенсивности освещения  $\sim 5 \cdot 10^{13}$  фотон/см<sup>2</sup>·с и  $G \sim 20$  град/см.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фридкин В. М., Горелов М. И., Греков А. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 49. № 7. С. 461—464.
- [2] Струков Б. А., Давтян А. В., Соркин Е. Л., Минаев К. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49, № 2. С. 276—278.
- [3] Бурсиан Э. В., Гиршберг В. П., Калимуллин Р. Х. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2825—2826.
- [4] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М., 1979.
- [5] Мамин Р. Ф., Тейтельбаум Г. Б. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 7. С. 326—329.

Казанский физико-технический  
институт КФ АН СССР  
Казань

Поступило в Редакцию  
18 июля 1988 г.

УДК 538.9—105 : 516.87'21 . 512.422.27

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

## ЭПР $\text{Fe}^{3+}$ В $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Fe}$ : РОЛЬ РЕОРИЕНТИРУЮЩЕГОСЯ ДЫРОЧНОГО ЦЕНТРА

В. С. Вихнин, Л. Б. Кулева, Е. И. Леонов, В. М. Орлов

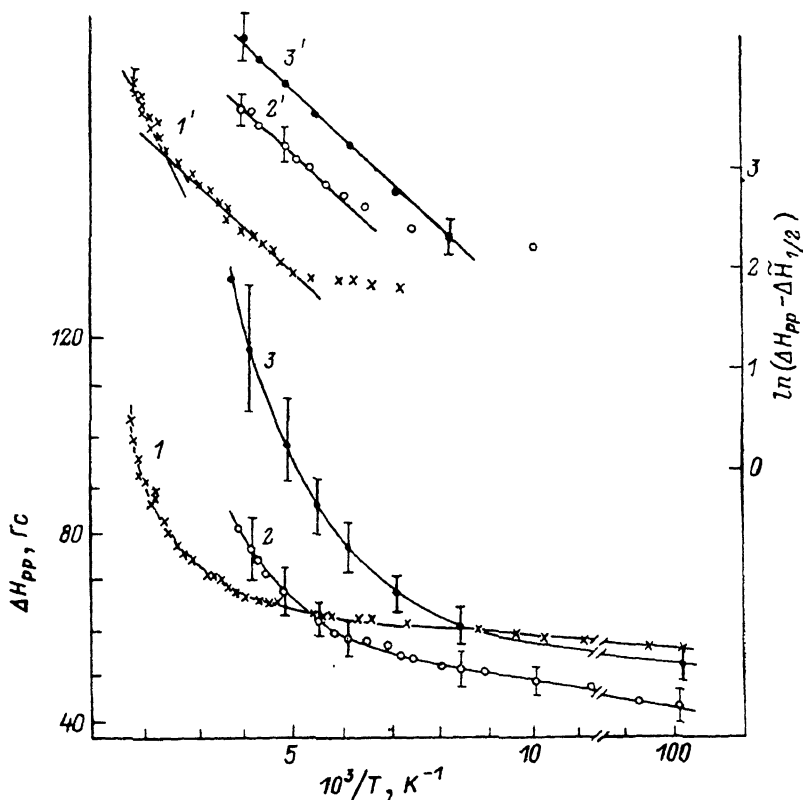
Важную роль при формировании физических свойств монокристаллов силленитов играют характерные дефекты, проявляющие релаксационные динамические свойства [1—7]. Однако природа этих дефектов до последнего времени остается малоизученной.

В настоящей работе на основе радиоспектроскопических исследований предложена и рассмотрена модель релаксирующего дефекта в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , которая позволяет объяснить как характеристики и температурное поведение формы линии ЭПР, так и другие релаксационные свойства силленитов.

В качестве метода исследования использован метод ЭПР, где роль парамагнитного зонда играл ион в  $S$ -состоянии — примесь замещения  $\text{Fe}^{3+}$ . Спектр ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), описываемый кубическим спин-гамильтониадом с параметрами  $g = 2.004 \pm 0.004$ ,  $a = |4.9 \pm 0.5| \times 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> ( $T = 10$  К), исследовался в широком диапазоне температур  $T = 10 \div 520$  К. С ростом температуры наблюдаются сближение и уширение отдельных компонент тонкой структуры (ТС) спектров, которые при температурах ниже 250 К частично разрешены в ориентации  $\varphi = 0^\circ$  ( $\varphi = \widehat{\text{Hz}}$ ,  $z \parallel [100]$ ). На рисунке приведено температурное изменение полуширин центральной и боковых компонент ТС, полученных при разложении спектра на пять линий лоренцевой формы (методом конфигураций [8]).

Выбор формы линий обусловлен тем, что форма результирующей линии всего спектра в ориентации  $\varphi=30^\circ$  близка к лоренциану. Температурная зависимость ширины линии ЭПР при  $\varphi=30^\circ$  (все линии ЭПР «слиты» в одну) может быть измерена с достаточной точностью вплоть до 520 К (кривая 1).

Из рисунка видно, что при относительно низких температурах 10—180 К доминирует неоднородный вклад в ширину, который не зависит от температуры. Отметим, что ширина линии слабо зависит от концентрации парамагнитных центров  $\text{Fe}^{3+}$  в диапазоне 0.1—0.001 вес.%. Тем не менее



Температурные зависимости полуширины  $\Delta H_{PP}$  (1—3) компонент ТС спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и логарифма ее уширения (1'—3') при различной ориентации поля.

$\varphi = \hat{\text{H}}z$ ,  $z \parallel [100]$ .  $\Delta \hat{H}_{1/2}$  — температурно-независимая часть ширины, 1, 1' — полуширина результирующей линии спектра ЭПР при  $\varphi=30^\circ$ ; 2, 2' — полуширина центральной компоненты ТС спектра (переход  $1/2 \rightarrow -1/2$ ), полученная в результате разложения спектра при  $\varphi=0^\circ$ ; 3, 3' — средняя полуширина боковых компонент ТС спектра, полученная в результате разложения спектра при  $\varphi=0^\circ$ .

при наибольших концентрациях  $\text{Fe}^{3+}$  (0.1 вес.%) форма линии ЭПР при  $\varphi=30^\circ$  близка к лоренциану, а при наименьших концентрациях (0.001 вес.%) — промежуточная между лоренцианом и гауссианом.

С ростом температуры быстро возрастает температурно-зависящий однородный вклад в ширину, который определяет результирующую ширину линии при температурах выше комнатной. Здесь форма линии ЭПР — лоренциан. Однородный вклад в полуширину, который проявляется начиная с 180 К, может быть представлен в виде

$$\Delta H_{1/2} = \Delta H_{1/2}^{(0)} \exp(-\Delta/k_B T), \quad (1)$$

$\Delta H_{1/2}^{(0)}$  зависит от ориентации поля  $\mathbf{H}$ :  $\Delta H_{1/2}^{(0)} = 245$  Гс при  $\varphi=0^\circ$  и  $\Delta H_{1/2}^{(0)} = 74$  Гс при  $\varphi=30^\circ$ . Величина энергетического зазора в показателе экспоненты в (1) есть  $\Delta = 323 \pm 6$  см $^{-1}$ .

Исследование температурной зависимости ширины линии ЭПР при  $\varphi = 30^\circ$  вплоть до 520 К позволило обнаружить появление добавочного к (1) экспоненциального вклада. В результате для «суммарной» линии ЭПР во всем исследуемом интервале температур

$$\Delta H_{1/2} = \Delta \tilde{H}_{1/2} + \Delta H_{1/2}^{(p)} e^{-\Delta_1/k_B T} + \Delta H_{1/2}^{(1)} e^{-\Delta_1/k_B T}. \quad (2)$$

$$\Delta \tilde{H}_{1/2} = 56, \Delta H_{1/2}^{(1)} = 270 \text{ Гс}, \Delta_1 = 617 \text{ см}^{-1}.$$

Низкотемпературное поведение ширины и формы линий ЭПР может быть обусловлено сверткой двух механизмов уширения линий ЭПР — благодаря суперсверхтонкому взаимодействию с ядрами  $^{209}\text{Bi}$  второй координационной сферы, приводящему к гауссовой форме линий, а также магнитному диполь-дипольному взаимодействию парамагнитного  $\text{Fe}^{3+}$  с компенсирующим его заряд в кристалле электронным дефектом (дыркой), который находится на расстоянии, существенно меньшем среднего. Доминирующую роль в формировании линии ЭПР компенсирующий дырочный центр играет и при более высоких температурах.

Адекватная экспериментальным данным интерпретация может быть получена на основе модели реориентирующегося псевдоян-теллеровского центра, потенциал которого содержит абсолютный минимум, соответствующий неискаженной конфигурации, и относительные минимумы, соответствующие искаженным конфигурациям. Подобный потенциал возникает в результате квадратичного псевдоэффекта Яна—Теллера на полярных искажениях. Ян-теллеровский кластер представляет собой ион кислорода, захвативший дырку ( $\text{O}^-$ -ион), и окружающие его катионы.

В результате псевдоэффекта Яна—Теллера возбужденные конфигурации соответствуют нецентральности иона  $\text{O}^-$ . В этих конфигурациях благодаря значительным электрическим и упругим дипольным моментам рассматриваемый дырочный центр создает значительное электрическое и упругое поля. Последние приводят к уширению линии ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  двояким образом: 1) возникает статический эффект неоднородного уширения упругими и электрическими полями, 2) спин-релаксационный модуляционный механизм однородного уширения, обусловленный флуктуациям упругих и электрических полей при релаксационных переходах дырочного центра между искаженными и неискаженными конфигурациями. При этом оба механизма дают экспоненциальную температурную зависимость с показателями экспонент, равными энергиям активации соответствующих искаженных конфигураций, а результирующая форма линии близка к лоренциану. Оценки показали, что в актуальной ситуации относительно небольших расстояний между  $\text{O}^-$ -дефектом и парамагнитным центром  $\text{Fe}^{3+}$  и сильного псевдоэффекта Яна—Теллера рассматриваемый механизм и количественно позволяет описать эксперимент.

На основании рассматриваемой модели дырочного реориентирующегося псевдоян-теллеровского центра удалось интерпретировать не только полученные экспериментальные данные по температурной зависимости ширины и формы линии спектра ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , но и характерные для силленитов аномальные температурные изменения величины диэлектрических потерь [1], акустического поглощения [3, 4], времени релаксации двухимпульсного электроакустического эха [2, 6, 7] и времен продольной и поперечной ядерной квадрупольной релаксации [5].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Пашков А. И., Поплаво Ю. М., Скорпков В. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 844—845.
- [2] Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Байса Д. Ф. и др. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1463—1466.
- [3] Grewal P. K., Lea M. J. // J. Phys. C.: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 2. P. 247—257.
- [4] Rehwald W., Frick K., Lang G. K., Meier E. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 4. P. 1292—1294.

- [5] Колесникова Е. А., Кудзин А. Ю., Скорбун А. Д., Ячменев В. Е. // ФНТ. 1980. Т. 6. № 11. С. 1462—1465.  
 [6] Smolensky G. A., Laikhtman B. D., Popov S. N. et al. // Ferroelectrics. 1978. V. 20. P. 205—207.  
 [7] Смоленский Г. А., Попов С. Н., Крайник Н. Н., Лайхтман Б. Д. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41. № 4. С. 650—655.  
 [8] Агеев М. И., Алик В. П., Марков Ю. И. Библиотека алгоритмов 1516—2006. Справочное пособие. Вып. 4. М., 1981. 184 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
11 декабря 1987 г.  
В окончательной редакции  
22 июля 1988 г.

УДК 537.533.7 : 538.945

Физика твердого тела, том 31, в. 2, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 2, 1989

## ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ И $Y_2BaCuO_5$

Е. А. Бакулин, В. Е. Корсуков, А. С. Лукьяненко,  
Р. Р. Назаров, Е. В. Степин, Ю. П. Степанов,  
Т. В. Соколова, Э. М. Шер

В работе проведены исследования спектров характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) в монокристалле  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  и в двух иттриевых керамиках  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ . Первая является металлом, обладает высокотемпературной сверхпроводимостью. Вторая — полупроводник, сверхпроводимостью не обладает. В настоящее время методом электронной спектроскопии изучены особенности зонной структуры в иттриевой керамике [1] и монокристалле  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  [2].

Керамические образцы с номинальным химическим составом  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  и  $Y_2BaCuO_5$  приготовлялись из смеси  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  по стандартной методике в виде таблеток  $7 \times 7 \times 2$  мм. Рентгенофазовый анализ указывал на однофазность приготовленных образцов с параметрами решетки, близкими к [3, 4]. У керамики  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  температура перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 93$  К, ширина перехода  $\Delta T_c = 1.5$  К.

Оже-спектры и спектры ХПЭЭ снимались на приборе LH-100 со следующими параметрами: вакуум  $10^{-8}$  Па, энергия первичных электронов  $E_p = 2 \div 3$  кэВ, разрешение по энергии  $E/E_p = 10^{-3} \div 10^{-4}$ , ток первичных электронов 10—30 мкА, скорость ионного травления 1—10 А/мин, энергия бомбардирующих ионов 2 кэВ. Анализировались электроны, отражен-

Потери энергии электронов (в эВ) в системе  
Y—Ba—Cu—O

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ керамика	$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ монокристалл	$Y_2BaCuO_5$ керамика	$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ керамика [1]
4.6 ± 0.2	4.7	3.9	5.0 ± 0.3
—	7.1	—	—
9.5 ± 0.2	9.2	8.4	8.7 ± 0.3
12.8 ± 0.1	13.0	13.6	11.8 ± 0.3
16.5 ± 0.2	16.8	17.0	17.0 ± 0.3
19.4 ± 0.3	19.5	19.8	22.2 ± 0.3
24.7 ± 0.1	24.8	24.6	24.6 ± 0.3
29.4 ± 0.3	29.6	29.6	28.6 ± 0.5
—	—	—	32.9 ± 0.5
35.4 ± 0.2	35.7	35.6	37.2 ± 0.5
—	—	—	43.2 ± 0.6
—	—	—	50.0 ± 0.5